Таким образом, установлено, что в исследованных мицеллообразующих неводных растворах имеются как минимум две критические концентрации, связанные с изменениями мицеллярной структуры. При этом в отличие от водных растворов при ККМ$_{II}$ форма мицелл становится более симметричной. Такое поведение в принципе не противоречит существующим моделям конформационных переходов в молекулярных агрегатах, образующихся в неводных средах. Однако следует отметить, что термин «мицелла» обычно применяется к таким агрегатам, у которых при малых концентрациях термодинамически равновесной формой является сферическая. В рамках этой терминологии ККМ$_{I}$ в исследованных растворах надо отождествить с образованием предмицеллярных агрегатов молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Айке Х. Ф.* Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии/Под ред. Миттела К. М.: Мир, 1980. С. 200.
2. *Сердюк А. И., Кучер Р. В.* Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. Киев: Наук. думка, 1987. 206 с.
3. *Шехтер Ю. Н., Крейн С. Э., Тетерина Л. Н.* Маслорастворимые поверхностно-активные вещества. М.: Химия, 1978. 302 с.
4. *Пичугин В. Ф.*//Трение и износ. 1984. Т. 5. № 2. С. 284.
5. *Кужаров А. С., Чуваев В. В., Меринов Б. В. и др.*//Трение и износ. 1987. Т. 8. № 5. С. 851.
6. *Евдокимов И. Н., Елисеев Н. Ю., Пичугин В. Ф., Сюняев Р. З.*//Трение и износ. 1989. Т. 10. № 4. С. 699.
7. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. С. 402.
8. *Ребиндер П. А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. М.: Наука, 1978. С. 169.
9. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. С. 390.
10. *Сердюк А. И., Михальчук В. М.*//Коллоид. журн. 1980. Т. 42. № 4. С. 781.

Московский институт нефти и газа
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
20.03.89

I. N. Evdokimov, N. Yu. Eliseev

CONCENTRATION-DEPENDENT CHANGES OF MICELLAR STRUCTURE IN NONAQUEOUS SOLUTIONS

Summary

Capillary viscosimetry was used to study micellization in solutions of a tin-containing surfactant. Two CMC were determined. CMC (I) corresponds to transition from a molecular solution to a solution containing molecular aggregates. In contrast to aqueous solutions, the conformational changes at CMC (II) correspond to transition to a more symmetrical shape of molecular aggregates.

УДК 541.182 : 537

© 1990

Н. И. Жарких

ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ НА НИЗКОЧАСТОТНЫЙ ПРЕДЕЛ ЕЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Исследовано влияние пространственной неоднородности объемной доли и поверхностной проводимости частиц на электропроводность концентрированной суспензии сферических частиц. Указанное влияние, затрудняющее точное определение поверхностной проводимости, минимально в окрестности точки изопроводности дисперсной системы.

В предыдущем сообщении [1] была развита общая теория влияния пространственной неоднородности дисперсной системы на ее электропроводность. Эта теория была конкретизирована для высокочастотной области электропроводности концентрированной суспензии сферических частиц. В данном сообщении исследуется влияние тех же факторов, что и в [1] — пространственной неоднородности объемной доли α и поляризационного критерия Rel — на низкочастотный предел электропроводности концентрированной суспензии сфер.

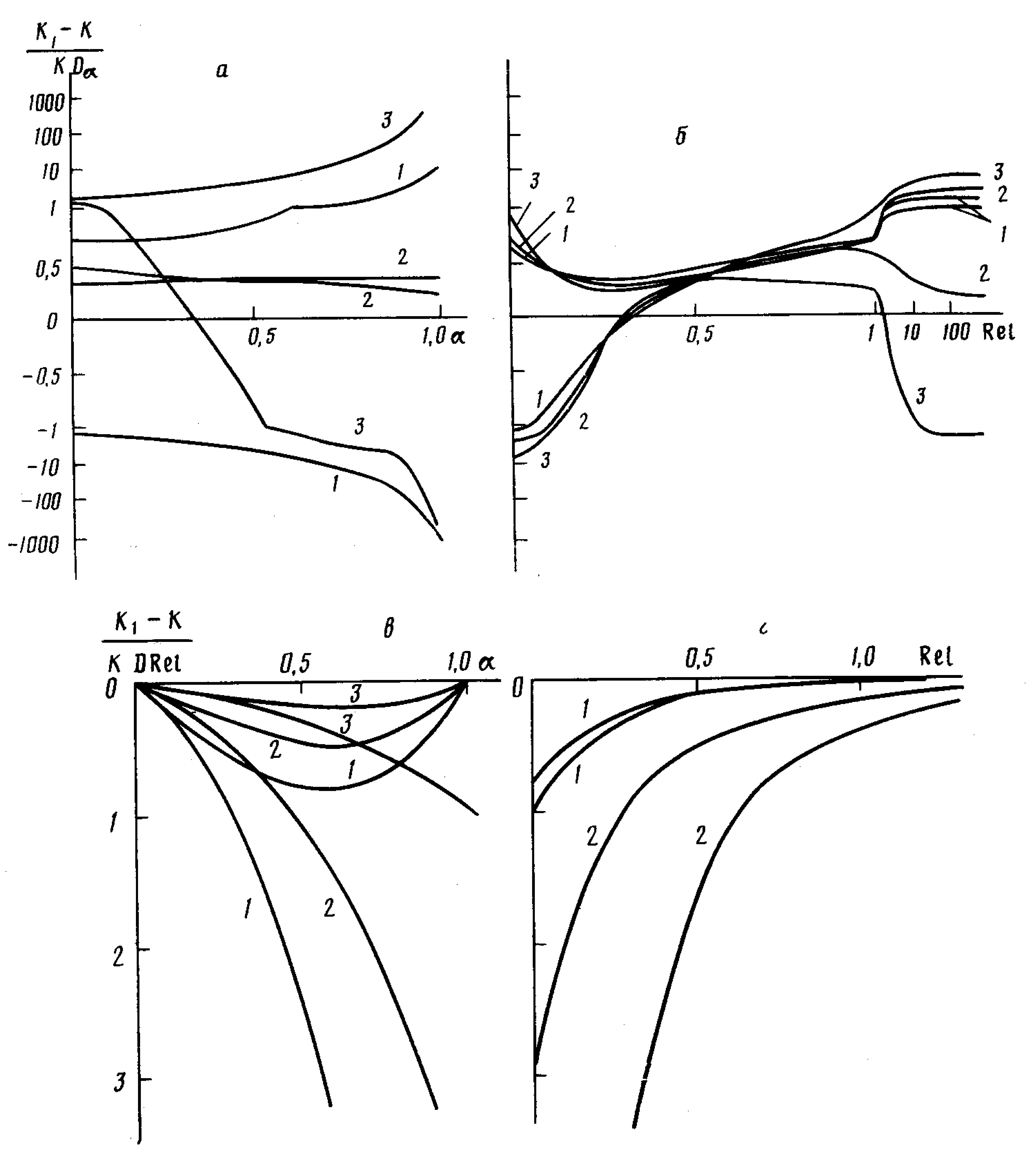


Рис. 1. Влияние неоднородности дисперсной системы на электропроводность. Из каждой пары кривых с одинаковыми номерами выше лежит кривая, соответствующая параллельному соединению, ниже — последовательному соединению. Зависимость инкремента электропроводности $(K_1 - K)/(KD\alpha)$ от объемной доли (*а*) и Rel (*б*) при: *а* — фиксированных Rel: *1* — Rel=0; *2* — Rel=0,5; *3* — Rel=∞; *б* — фиксированных объемных долях: *1* — α=0; *2* — α=0,3; *3* — α=0,6; Зависимость инкремента электропроводности $(K_1 - K)/(KD\mathrm{Rel})$ от объемной доли (*в*) и Rel (*г*) при: *в* — фиксированных Rel: *1* — Rel=0,3; *2* — Rel=0,5; *3* — Rel=1; *г* — фиксированных объемных долях: *1* — α=0,1; *2* — α=0,6

Согласно [2], этот предел выражается формулой

$$\frac{K}{K_p} = \frac{1 + 2\,\mathrm{Rel} + \alpha\,(\mathrm{Rel} - 1)/2 + 2\,\alpha^2\,(\mathrm{Rel} - {}^1/_4)}{1 + 2\,\mathrm{Rel} - \alpha\,(\mathrm{Rel} - 1) - \alpha^2\,(\mathrm{Rel} - {}^1/_4)} \qquad (1)$$

где K_p — электропроводность раствора, равновесного с суспензией, K — электропроводность суспензии. Формула (1) имеет место для области частот ω

$$\frac{2D}{L^2} \ll \omega \ll \frac{2D}{a^2} \qquad (2)$$

где D — средний коэффициент диффузии ионов в растворе, a — радиус частиц, L — линейный размер ячейки. Неравенства (2) означают, что частота электрического поля должна быть достаточно низкой, чтобы успевали установиться концентрационные по-

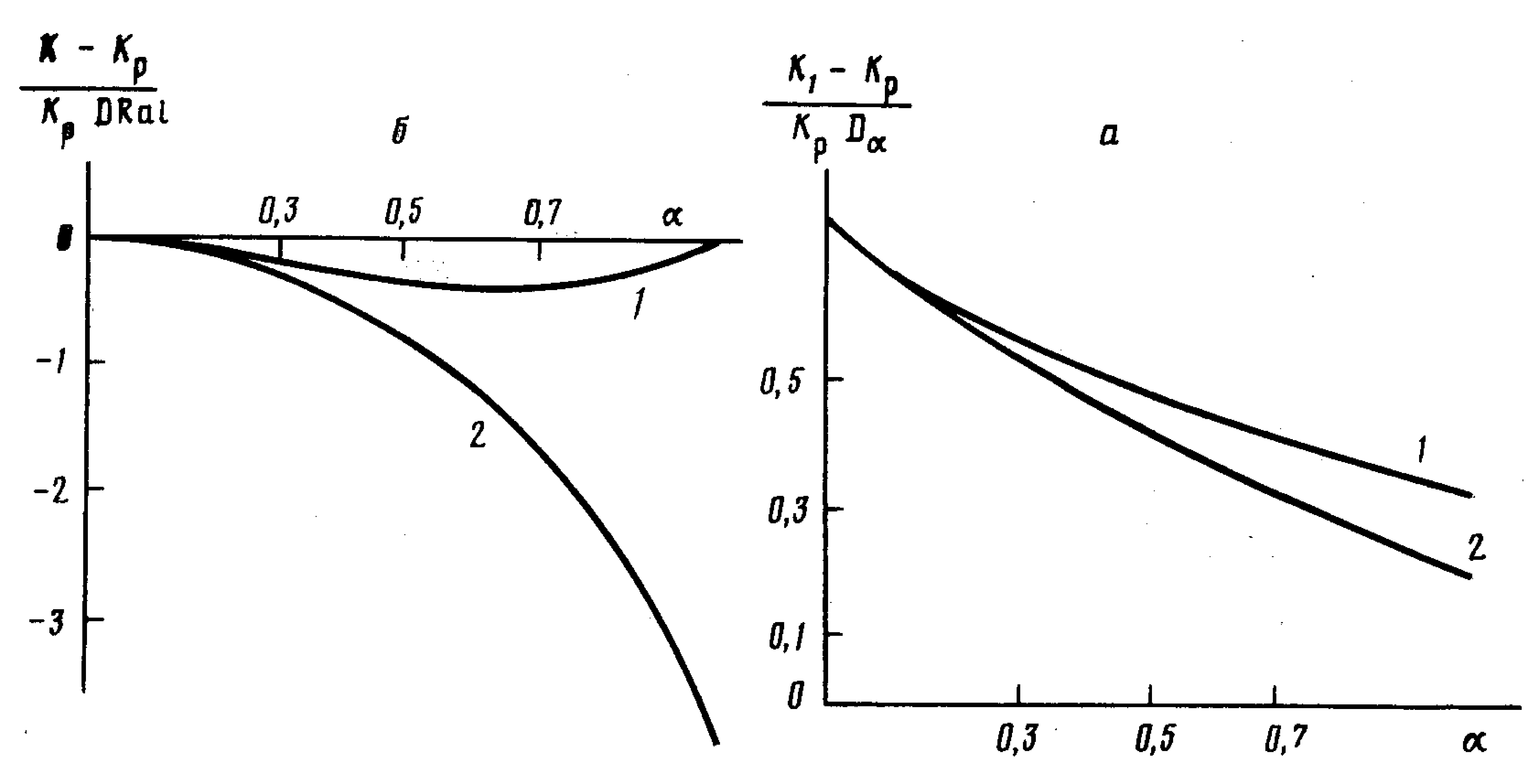


Рис. 2. Влияние объемной доли на величину кажущегося смещения точки изопроводности дисперсной системы, обусловленного неоднородностью объемной доли (*а*) и Rel (*б*): *1* — параллельное соединение; *2* — последовательное соединение

ля вокруг отдельных частиц, и достаточно высокой, чтобы не успевала развиться концентрационная поляризация образца суспензии в целом. Последнее неравенство накладывает ограничение на минимально допустимый в данной теории размер неоднородности: в общем случае прохождение тока через неоднородности сопровождается возникновением концентрационных перепадов в областях, соизмеримых с размерами неоднородностей. Для применения общей теории [1] необходимо, чтобы это явление отсутствовало. Для этого мы предположим, что минимальный размер неоднородности $L_н$ много больше размера частиц и частота удовлетворяет неравенствам (2), где вместо L подставлено $L_н$. Скажем, если $L_н \sim 30$ а, то нижняя и верхняя частоты (2) разнесены на три десятичных порядка и одновременное выполнение обоих неравенств (2) возможно. Этим дополнительным ограничением на линейный размер неоднородности данная работа отличается от работы [1], поскольку в случае высоких частот ($\omega \gg 2D/a^2$) никаких ограничений $L_н$ накладывать не нужно.

Подставляя (1) в общие формулы (14—15) работы [1], получим границы вклада неоднородности α (рис. 1, *а, б*) и Rel (рис. 1, *в, г*) в электропроводность образца суспензии K_1. Сопоставление этих рисунков с соответствующими рисунками для высокочастотной области (рис. 1—2 из [1]) свидетельствует о том, что учет концентрационной поляризации не приводит к кардинальному изменению роли эффекта, хотя можно проследить тенденцию к некоторому усилению неоднородности при переходе к низким частотам. Основные различия имеют место там, где сам эффект влияния неоднородности на электропроводность невелик. Эти отличия состоят в том, что кривые на рис. 1 для параллельного и последовательного соединений касаются друг друга только при $0{,}39 \leqslant \mathrm{Rel} \leqslant 1$, поскольку только при таких Rel существует экстремум на зависимости $K(\alpha)$, описываемой формулой (1). Из формул статьи [1] видно, что совпадение поправок на неоднородность для последовательного и параллельного соединений возможно только в случае, когда $\partial K/\partial\alpha = 0$. В окрестности точки экстремума на зависимости (1) $\partial K/\partial\alpha$ мало; поэтому в отличие от случая высоких частот, где последовательное соединение неоднородных слоев всегда уменьшает электропроводность, здесь в окрестности экстремума этот вклад может быть положительным. Влияние неоднородности α минимально в области

$$0{,}2 \leqslant \mathrm{Rel} \leqslant 2 \qquad (3)$$

В этой области оно слабо зависит от α.

Влияние неоднородности Rel качественно такое же, как и на высоких частотах. Оно невелико при одновременном выполнении неравенств

$$\mathrm{Rel} \geqslant 0{,}5$$
$$\alpha \leqslant 0{,}6 \qquad (4)$$

Комбинируя неравенства (3), (4), можно получить совместную область слабого влияния любых неоднородностей на электропроводность

$$0{,}5 \leqslant \mathrm{Rel} \leqslant 2$$
$$\alpha \leqslant 0{,}6 \qquad (5)$$

Как и в случае высоких частот, эта область представляет собой окрестность точки изопроводности. Эти неравенства служат дополнительным обоснованием метода изопроводности как метода точного определения Rel.

Детальный анализ кажущегося смещения точки изопроводности, обусловленного неоднородностью суспензии, представлен на рис. 2. В качестве независимой переменной выбрана объемная доля, а величина поляризационного критерия, соответствующего точке изопроводности (обозначаемого Rel_{iso}), определяется по формуле [2]

$$\mathrm{Rel}_{\mathrm{iso}} \frac{1+\alpha/2}{1+2\alpha} \qquad (6)$$

Как и в случае высоких частот, неоднородность Rel при условии $\mathrm{Rel}_{cp}=\mathrm{Rel}_{iso}$ (Rel_{cp}— среднее арифметическое значение Rel) приводит к уменьшению проводимости (рис. 2, *б*), причем характер этого уменьшения лишь количественно отличается от высокочастотного случая. Новым является влияние неоднородности α, отсутствовавшее ранее. Оно приводит к некоторому увеличению проводимости, но различие последовательного и параллельного соединений здесь невелико, и при наличии экспериментальной информации о дисперсии объемной доли D_α возможно внесение поправки в значение Rel_{iso}, рассчитанное по формуле (6), согласно следующей формуле:

$$\mathrm{Rel} = \mathrm{Rel}_{\mathrm{ios}} - \left.\frac{D_\alpha \dfrac{\partial^2 K}{\partial \alpha^2}}{2\dfrac{\partial K}{\partial\, \mathrm{Rel}}}\right|_{\mathrm{Rel}=\mathrm{Rel}_{\mathrm{iso}}}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Жарких Н. И.* Влияние неоднородности дисперсной системы на ее электропроводность//Коллоид. журн. Т. 51. № 6. С. 1086.
2. *Борковская Ю. Б., Жарких Н. И., Дудкина Л. М.*//Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 4. С. 645.

Институт коллоидной химии
и химии воды АН УССР, Киев

Поступила в редакцию
20.03.89

N. I. Zharkikh

INFLUENCE OF THE INHOMOGENEITY OF A DISPERSE SYSTEM ON THE LOW-FREQUENCY LIMIT OF ITS ELECTRICAL CONDUCTIVITY

Summary

The influence of spatial inhomogeneity of the volume fraction and of the surface conduction of particles on the electrical conductivity of a concentrated suspension of spherical particles has been studied. This influence, which hinders exact determination of surface conduction, is minimum in the vicinity of the isoconductivity point of the disperse system.

УДК 541.182.45

© 1990

К. Б. Канн, О. В. Пустовалова

ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ПЕН И МЕТОД ЕЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Предлагается количественный критерий степени полидисперсности пен — кратность эквивалентной шаровой пены. Описывается устройство и метод экспериментального определения этой характеристики. В качестве примера использования метода приводятся кривые изменения полидисперсности барботажных пен в процессе их «старения».

Из параметров, характеризующих структуру пен, наименее определенным и менее всего изученным является полидисперсность пен. Анализ процессов и явлений в пенах, как правило, выполняется на монодисперсных моделях пенной структуры. Но